

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-282749

①Int.Cl.⁴
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265-2H

④公開 昭和63年(1988)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑥特 願 昭62-116798

⑦出 願 昭62(1987)5月15日

⑧発明者	長谷川 幸伸	神奈川県平塚市公所388-1
⑧発明者	霜村 浩義	神奈川県平塚市公所388-1
⑧発明者	村井 弘一	神奈川県藤沢市大庭5447 駒寄団地45-504
⑧発明者	丸山 正俊	神奈川県平塚市夕陽ヶ丘13番6号
⑧発明者	丹下 豊吉	神奈川県平塚市浅間町6番3号302
⑨出願人	日本カーバイド工業株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 酸性極性基又は、塩基性極性基を有する重合体の一次粒子及び着色剤粒子及び定着性改良剤粒子並びに随意帯電制御剤を含有してなる二次粒子の会合粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 該定着性改良剤粒子がオレフィン系樹脂エマルジョンである特許請求の範囲第(1)項記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナー及びその製法に関する。

従来技術

従来、一般に広く用いられて来たトナーは懸濁重合により得られるステレン/アクリレート系共

重合体粉末にカーボンブラックのような着色剤、随意帯電制御剤及び／又は磁性体をドライブレンドして後押出し機等で熔融混練し、次いで粉碎・分級することによって製造されて来た(特開昭51-23354号参照)。

しかし、上記のような熔融混練-粉碎法で得られる従来のトナーは、トナー粒径の制御に限界があり、実質的に10μ以下、特に8μ以下、殊に5μ以下の平均粒径のトナーを歩留りよく製造することが困難なばかりでなく、現像剤にした場合画像の定着性が悪く、またはオフセット現像などにより画像が汚染されたり、また、解像度が低くかつかぶりが発生などの欠点を避けることが困難であった。

本発明の目的

本発明は従来一般に広く用いられて来たトナーの有した上記の欠点を大巾に改善し、しかも新規な製法を用いることによって従来法のトナーよりも安価なトナーを提供することを目的とするものである。

本発明の特徴

本発明の静電荷像現像用トナーは、酸性極性基又は塩基性極性基を有する重合体（以下「極性基を有する重合体」という）、好ましくは酸性極性基を有する重合体の一次粒子及び着色剤粒子並びに定着性改良剤粒子並びに随意帯電制御剤を含有してなる二次粒子の会合粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

本発明で用いられる極性基を有する重合体の一次粒子及び定着性改良剤粒子は $0.05 \sim 0.5 \mu$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu$ の平均粒径を有する熱可塑性重合体の粒子であって、一般に乳化重合法によって好適に得られる。本発明のトナーである上記会合粒子を構成する二次粒子は、 $0.01 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.1 \mu$ の平均粒径をもつ着色剤粒子と極性基を有する重合体の一次粒子と定着性改良剤粒子とがイオン性結合、水素結合、金属配位結合、弱酸-弱基結合、或いはファンデアールス力等の結合力によって凝集している粒子であって、一般に $0.5 \sim 5 \mu$ 、好ましくは $1 \mu \sim 4 \mu$

本発明で用いられる極性基を有する重合体の好ましい例はステレン類、アルキル（メタ）アクリレート及び酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーの共重合体である。

本明細書で「着色剤」の語は、静電荷像現像剤として必要な色彩を該現像剤に与える着色性の添加剤と言う意味で用いられるもので、マグネタイトのような磁性体やクロシン染料のような帯電制御剤のように磁性又は帯電制御性のような着色剤以外の性能を現像剤に賦与する添加剤も現像剤に所期の着色性を与えるならば「着色剤」に含まれるものである。

本発明で用いられる着色剤としては、無機顔料又は、有機顔料及び有機染料、好ましくは、無機顔料又は、有機顔料が用いられるが、一種、又は二種以上の顔料又は／及び一種又は二種以上の染料を必要に応じて組合せて用いてもよい。

本発明のトナーは、前記のように、必要に応じて、帯電制御剤や磁性体等を含有するものである。このような帯電制御剤としては、プラス用としてニ

の平均粒径をもっている。

本発明の会合粒子は上記二次粒子が凝集して生成した不定形の粒子であって、その平均粒径は一般に $3 \sim 25 \mu$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu$ 、最も好ましくは $5 \sim 13 \mu$ である。

本発明の好適な態様では、上記会合粒子を構成する二次粒子間の接触部分の少くとも一部、好ましくは二次粒子間の接触部分の大半、が造膜融着している会合粒子が用いられる。

本発明のトナーである会合粒子は、極性基を有する重合体と着色剤の合計当り、極性基を有する重合体を $20 \sim 99.9$ 重量部、好ましくは $30 \sim 98$ 重量部、最も好ましくは $40 \sim 95$ 重量部及び着色剤を $80 \sim 0.1$ 重量部、好ましくは $70 \sim 2$ 重量部、最も好ましくは $60 \sim 5$ 重量部及び定着性改良剤としては、極性基を有する重合体と着色剤の合計 100 重量部当り、定着性改良剤を $0.1 \sim 4.0$ 重量部、好ましくは、 $0.5 \sim 3.0$ 重量部、更に好ましくは、 $1 \sim 2.0$ 重量部含有してなるものである。

クロシン系の電子供与性染料、その他ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、四級アンモニウム塩、アルキルアミド、キレート、顔料、フッ素処理活性剤など、マイナス用として電子受容性の有機錯体、その他塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミンなどが例示できる。

また、本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動化剤としては疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を例示でき、トナー 100 重量部当り $0.01 \sim 5$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量部用いられる。

本発明で用いられる定着性改良剤としては、一種又は二種以上の定着性改良剤を組み合わせてもかまわない。本発明で用いられる定着性改良剤の好ましい例としては、オレフィン系樹脂（低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリ4弗化エチレンなど）、エポキ

ン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体(モノマー比5~30:95~70)、オレフィン共重合体(エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂)、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などがあげられ、好ましくはオレフィン系樹脂などであるこれら樹脂は水分散エマルジョンとして使用されるのが好ましい。

本発明において用いられる定着性改良剤の具体例としては、

商品名「HYTEC」(東邦化学工業製)として市販されているE-4A(ポリエチレンワックスエマルジョン)、E-4B(同)、E-5403A(同)、E-5403B(同)、E-68A(同)、E-103A(同)、E-103N(同)、E-

る。このような会合粒子は、二次粒子間が造膜融着しているので、貯蔵、輸送、現像剤製造時等に殆んど崩壊することが無いので静電荷像現像用現像剤としては特に好適である。

本発明のトナーは、鉄、ガラスビーズ等のキャリアと混合されて現像剤とされるが、トナー自体がフェライト等を既に着色剤として含有するような場合にはフェライト等はキャリアの動きもするので、その場合にはトナーはそのまま現像剤として用い得る。なお、上記キャリアとしては、樹脂被覆、好ましくは弗素系樹脂被覆により負の摩擦帯電特性を有する鉄粉が殊に好適である。

本発明の効果

本発明のトナーは、粒度分布が比較的狭く且つ平均粒径が比較的小さいので、静電荷像現像剤にした場合、従来品に較べ画像定着性がきわめて良いばかりでなく、オフセット現像もなく解像度が著しく向上し且つかぶりの発生が殆んど無いといった優れた効果を奏し、更に粉砕分級を要しない等製法が従来法に較べて簡略化され且つ必要なト

ナがあげられる。

本発明のトナーの好適な製法を例示すれば、以下の通りである。乳化重合により得られた酸性極性基又は塩基性極性基を有する重合体のエマルジョンに所要量の着色剤粉末並びに定着性改良剤並びに随意帯電制御剤を添加混合して均一に分散させ0.5~4時間、好ましくは1~3時間攪拌を続けると極性基を有する重合体の一次粒子と定着性改着剤粒子と着色剤粒子は次第に凝集して0.5~5μmの平均粒径をもった二次粒子に生長する。このような分散体を更にそのまま0.5~3時間、好適には1~2時間攪拌を続けると二次粒子が更に凝集して5~25μmの平均粒径をもった会合粒子に生長する。本発明のトナーの最も好適な製法では、このようにして生成した分散液を、更に、極性基を有する重合体のガラス転移点~ガラス転移点より2.0℃高い温度に1~6時間、好適には2~4時間攪拌を続けると、二次粒子間の接触部分の少くとも一部が造膜融着した会合粒子が生成す

る。ナニ粒分の収率も高いので経済性においても優れているといった効果を奏するものである。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、特記しない限り数量は重量によって表示した。

実施例1

酸性極性基含有重合樹脂の調整

スチレンモノマー(ST)	60部
アクリル酸ブチル(BA)	40部
アクリル酸(AA)	8部
以上のモノマー混合物を	
水	100部
ノニオン乳化剤 (エマルゲン950)	1部
アニオン乳化剤 (ネオゲンR)	1.5部
過硫酸カリウム	0.5部

の水溶液混合物に添加し、攪拌下70℃で8時間重合させて固形分50%の酸性極性基含有樹脂エマルジョンを得た。

トナーの調整(1)

酸性極性基含有樹脂エマルジョン	120部
マグネタイト	40部
ニグロシン染料 (ボントロンN-04)	5部
カーボンブラック (ダイヤブラック#100)	5部
ワックスエマルジョン(HYTECE-433N) (定着性改良剤)	20部

水 380部

以上の混合物をスラッシャーで分散撹拌しながら約30℃に2時間保持した。その後、さらに撹拌しながら70℃に加熱して3時間保持した。この間顕微鏡で観察して、樹脂粒子と定着性改良剤粒子とマグネタイト粒子とのコンプレックスが約10μに生長するのが確認された。冷却して、得られた液状分散物をプフナーロ過、水洗し、50℃真空乾燥10時間させた。

この得られたトナー100重量部に流動化剤としてシリカ(日本アエロジル社製アエロジルR

実施例5

実施例1と同様の酸性極性基含有樹脂エマルジョンを調整した後、トナー調整時に以下の操作を行った。

トナーの調整(2)

実施例1の酸性極性基含有樹脂エマルジョン	184部
クロム染料(ボントロンE-81)	1部
カーボンブラック(リーガル330R)	7部
ワックスエマルジョン(HYTEC S-3121) (定着性改良剤)	15部

水 307部

以上の混合物を実施例1と同様の操作を行って、試験用トナーを調整した。得られた重合体の T_g は、42℃、ゲル化度9%、軟化点132℃、トナーの平均粒径は、10.5μmであった。このトナーを市販の複写機(東芝製レオドライBD-4140)に入れ、複写を行ったところ、濃度の高い、かぶりの少ない複写画が得られた。結果を表-2に示す。

972)を0.5重量部を添加混合し、試験用現像剤とした。

このトナーで用いた上記重合体の T_g は43℃、ゲル化度は8%、軟化点は142℃、トナーの平均粒径は、12μであった。

上記現像剤を市販の複写機(キャノン製NP-270Z)に入れ複写を行ったところ、濃度の高い、かぶりの少ない複写画が得られた。結果を表-2に示した。

実施例2~7

表-1に示したモノマー組成と定着性改良剤を用い実施例1と同様の操作を繰り返した。結果を表-2に示す。なお、表-1で用いた略記号の意味を以下に示す。

2 EHA ; アクリル酸2エチルヘキシル

MAA ; メタクリル酸

BQA ; 2-ヒドロキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライドアクリレート

V P ; ビニルピリジン

実施例6, 7

表-1に示すモノマー組成を用い実施例5と同様の操作を繰り返した。結果を表-2に示す。

実施例8

実施例1における会合粒子形成反応時、70℃、2時間保持の代りに60℃加熱2時間に保持したところ、粒子成長が制御され収率60%で平均粒径5μmのトナーが得られた。このトナーにより複写試験を行ったところ、非常に解像度の良好で、濃度が高く、かぶりの少ない画像がえられた。

比較例1

表-1に示すように、実施例1の樹脂モノマー組成中酸性極性基モノマーであるAAを添加せず重合した樹脂エマルジョンを用いたところ、会合粒子の成長がなく、試験用トナーがえられなかった。

比較例2

実施例1における樹脂エマルジョンと定着性改良剤エマルジョンをスプレードライヤー(アシザワニロアトマイザー製、モービルマイナー)で入

口温度120℃、出口温度90℃、供給量1.5ℓ/min、アトマイザー 3×10^4 rpmの運転条件にて乾燥させ、樹脂を得た。この樹脂50部、マグネタイト40部、ニグロシン染料(ボントロンN-04)5部、カーボンブラック(ダイヤブラック#100)5部を熔融混練、粉碎して平均粒径5μmのトナーを得た。この時の収率は、35%であった。

この得られたトナー100重量部に流動化剤としてシリカ(日本アエロジル社製R-972)を0.5重量部を添加混合し、試験用現像剤とした。

この現像剤は、非常に流動性の悪いものであった。この現像剤を用いて、実施例1と同様の複写試験を行ったところ、非常にかぶりの多い画像がえられた。

比較例3

表-1に示すような樹脂組成で定着性改良剤を添加せず実施例1と同様の操作で T_g 45℃、ゲル化度5%、軟化点147℃、平均粒径12.0μmのトナーを得た。このトナーを用いて実施例1と同様の複写試験を行ったところ非常に定着性の悪い

画像がえられた。

複写画解像度評価方法

データクウェスト社テストパターンAR-4を複写し、1mmあたりのライン数を目視確認して、解像度の評価とした。本評価方法において、表-1の樹脂組成では、解像度6.3以上で良好、3.6以下で不良と判断できる。

複写画かぶり評価法：

村上カラーラボラトリー社製CM-53Pの反射率計を用いて、光角45°にて複写前の白紙の反射率と複写後の非文字部分の反射率を比較し、反射率比にてかぶり濃度(%)とした。かぶり濃度0.7以下でかぶり良好、1.0以上で不良と判断できる。

複写画定着率評価方法

前記テストパターンを複写し、黒ベタ部分を砂消ゴムで5往復こすって、前記反射率計を用いて、こすり前とこすり後の反射率比にて定着率とした。定着率85%以上で良好、70%以下で不良と判断できる。

平均粒子径

コールターカウンターTA-II〔(株)日科機製〕でトナー粒子10,000個の平均粒子径を測定する。

表 - 1

	樹脂エマルジョン			重合体		定着性改良剤	
	S T	(メタ)アクリル酸エステル	酸性又は塩基性モノマー	T _g (℃)	ゲル化度(%)		
実施例							
1	60	BA 40	AA 8	43	8	E-433N	20
2	40	2EHA 60	MAA 8	10	10	"	20
3	60	BA 40	BQA 5	39	21	E-4B	10
4	40	2EHA 60	VP 2	35	15	S-3121	10
5	60	BA 40	AA 8	42	9	"	15
6	80	2EHA 20	MAA 8	36	16	E-5403B	20
7	60	BA 40	BQA 5	38	22	"	8
8	60	BA 40	AA 8	43	8	E-433N	20
比較例							
1	60	BA 40	(なし)	—	—	E-433N	20
2	60	BA 40	AA 8	45	5	"	"
3	60	BA 40	AA 8	45	5	なし	

表 - 2

	トナーの 平均粒径 (μm)	解像度 (ライン)	かぶり濃度 (%)	定着率 (%)
実施例				
1	12.0	8.0	0.4	88
2	11.5	8.0	0.4	92
3	9.5	8.0	0.5	85
4	12.5	6.3	0.3	95
5	10.5	7.1	0.4	85
6	11.0	6.3	0.3	85
7	9.0	7.1	0.5	87
8	5.0	2.5	0.6	85
比較例				
1	—	—	—	—
2	5.0	4.5	3.2	57
3	12.0	5.6	0.8	68